



TITLE:

量子化学計算によるリグニンモデル化合物の間接電解反応機構の解析

AUTHOR(S):

平野, 義貴

CITATION:

平野, 義貴. 量子化学計算によるリグニンモデル化合物の間接電解反応機構の解析. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2020, 2019: 55-55

ISSUE DATE:

2020-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/251135>

RIGHT:

量子化学計算によるリグニンモデル化合物の間接電解反応機構の解析

Mechanistic analysis of indirect electrolysis of lignin model compounds by quantum chemical calculation

京都大学大学院 農学研究科 森林科学専攻 生物材料化学分野 平野 義貴

研究成果概要

リグニンは木材主要三成分の一つであり、難分解性の芳香族高分子である。効率的なリグニン分解反応の開発は、紙パルプ製造工程の効率化やバイオマス由来芳香族化成品の製造などの観点で重要である。当研究室では温和で環境負荷が低いと期待される反応系として、間接電解反応によるリグニン分解を検討してきた。間接電解反応とは、電極-基質間の電子の授受を仲介する触媒(レドックスメディエーター)を用いた電解反応である。直接電解反応は不均一系である一方、間接電解反応は均一系であるため、高分子であるリグニンを効率的に電解できると期待される。本研究では、酸化還元反応による効率的なリグニン分解反応の探索を目的とし、量子化学計算によってリグニンの間接電解反応機構について考察する。具体的には、間接電解反応を(1)メディエーターの電極反応と(2)リグニンモデル化合物-メディエーター間の反応、(3)リグニンモデル化合物のラジカル中間体の後続反応の3つに分け、これらの反応ギブズエネルギーや活性化ギブズエネルギーを計算し、電解実験と矛盾しない反応機構や効率的な反応条件を探る。

まず10種類の芳香族化合物について、それらの1電子酸化還元反応の反応ギブズエネルギーをGAMESS-USで計算した。その結果、これらの計算値は各種芳香族化合物の酸化還元電位の実験値と線形関係にあった。このことから、芳香族化合物の電子移動反応の反応ギブズエネルギーについて、量子化学計算で定量的に評価できることが確認できた。

更に、リグニンモデル化合物-メディエーター間の反応の反応ギブズエネルギーを計算した。メディエーターの候補としていくつかの複素環式芳香族化合物を、リグニンモデル化合物として β -O-4型2量体などを選んだ。メディエーターの中性状態およびカチオンラジカルについて、これらのギブズエネルギーを計算した。また同様の計算を、リグニンモデル化合物の中性状態、および反応中間体と考えられる状態(カチオンラジカルなど)に対しても行った。その結果、反応ギブズエネルギーが負の値になる反応条件、反応経路を発見した。今後、各種反応についての活性化ギブズエネルギーの計算と、電解実験による計算結果の検証を行う。

発表論文 該当なし